

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 855.107

N° 1.284.210

Classification internationale :

C 10 g



Adoucissement en phase liquide d'hydrocarbures.

Société dite : UNION CARBIDE CORPORATION résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 9 mars 1961, à 16^h 13^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 2 janvier 1962.

*(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 6 de 1962.)**(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 15 mars 1960, sous le n° 15.109, au nom de M. Edward Léo CLARK.)*

La présente invention se rapporte à un procédé perfectionné d'élimination des composés contenant du soufre de courants de charge d'hydrocarbures liquides par contact avec une matière adsorbante.

Il existe un certain nombre de procédés d'adoucissement couramment utilisés mais tous présentent des limitations importantes et critiques. Un système largement répandu consiste à laver au moyen de monoéthanolamine. L'inconvénient principal de ce système est son coût opératoire élevé en raison de la nature corrosive du liquide absorbant et son incapacité à enlever les mercaptans des courants.

Un autre système antérieur est le procédé à l'éponge de fer qui, pour adoucir les hydrocarbures, utilise de l'oxyde de fer imprégnant des copeaux de bois en lit garni. Un inconvénient de ce procédé d'adoucissement des courants d'hydrocarbures est que l'opération de réactivation présente des risques en raison de la nature exothermique de la réaction de réactivation. De plus, la fusion des particules d'éponge de fer avec le soufre provoque fréquemment une grande perte de charge dans le lit. Enfin le coût opératoire est élevé en raison de ce que l'absorbant doit être fréquemment remplacé.

On a également éliminé l'hydrogène sulfuré des hydrocarbures par extraction en contre-courant au moyen d'une solution chaude de carbonate de potassium. Dans cette installation, comme dans le système à la monoéthanolamine, l'hydrogène sulfuré est enlevé par combinaison chimique avec le carbonate de potassium et ensuite remis en liberté par entraînement par la vapeur d'eau. Un inconvénient net de ce procédé d'adoucissement des courants d'hydrocarbures est que le traitement par le carbonate de potassium doit être suivi d'un traitement par la monoéthanolamine pour enlever les dernières traces de H₂S.

L'élimination des composés du soufre des hydrocarbures par adsorption sélective à l'aide de tamis

moléculaires zéolitiques a été proposée et on a effectivement appliqué de tels procédés dans lesquels le courant de charge d'hydrocarbures acides est mis en contact avec l'adsorbant sélectif en phase vapeur. Bien que cette purification en phase vapeur soit efficace, elle n'est pas industriellement séduisante dans le cas des courants de charge liquides en raison du coût supplémentaire de la vaporisation. De plus, quand on a à traiter des courants d'hydrocarbures de point d'ébullition relativement élevé, comme des naphthas lourds, l'adsorption en phase vapeur exige le chauffage d'une charge liquide à une température telle que la capacité d'adsorption des tamis moléculaires zéolitiques est nettement réduite.

L'invention se propose principalement de fournir un procédé perfectionné d'adoucissement ou d'élimination des composés du soufre des charges liquides d'hydrocarbures, très efficace et également permettant une régénération efficace du milieu d'enlèvement des composés sulfurés. D'autres buts et avantages apparaîtront au cours de la description de l'invention.

Ainsi l'invention fournit un procédé d'élimination des composés contenant du soufre d'une charge liquide d'hydrocarbures, consistant à utiliser un lit d'un tamis moléculaire zéolithique cristallisé à dimension apparente des pores d'au moins 3.8 angströms, à envoyer un courant de charge d'hydrocarbures liquides contenant des composés sulfurés dans une opération d'adsorption en sens descendant dans ce lit de tamis moléculaire zéolithique du haut en bas du lit selon un débit tel que le lit reste complètement rempli de courant liquide de charge, ce qui enlève lesdits composés sulfurés de la charge, à retirer un courant d'hydrocarbures liquides appauvri en composés sulfurés de l'extrémité inférieure du lit et, à titre de stade de désorption, à fournir un gaz de purge chauffé, sensiblement non-adsorbable et

inerte au soufre et à faire passer ce gaz de purge de haut en bas dans le lit de tamis moléculaire zéolithique contenant les composés sulfurés à partir du haut du lit, ce qui enlève les composés sulfurés, puis à décharger le gaz de purge contenant les composés sulfurés de l'extrémité inférieure du lit, enfin, dans une opération de refroidissement, à introduire un supplément de charge d'hydrocarbures liquides contenant des composés sulfurés à l'extrémité supérieure du lit de tamis moléculaire zéolithique désorbé et à l'y faire descendre plus lentement que dans ladite opération d'adsorption de manière à refroidir ce lit à sa température au stade d'adsorption et à remplir ledit lit de liquide, lesdites opérations d'adsorption, de désorption et de refroidissement étant reproduites successivement.

On parvient aux buts de l'invention à l'aide d'un lit d'un tamis moléculaire zéolithique cristallisé ayant une dimension apparente de pores d'au moins 3,3 angströms et, à titre d'opération d'adsorption, en faisant passer le courant de charge d'hydrocarbures liquides de haut en bas dans ledit lit de sa partie supérieure à sa partie inférieure. La vitesse de circulation du liquide de charge est telle que le lit reste complètement rempli de liquide, ce qui enlève le composé sulfuré du courant de charge. On retire de la partie inférieure du lit un courant d'hydrocarbures liquides appauvri en composé sulfuré. Pour le stade de désorption, on fournit un gaz de purge chauffé non adsorbable et inerté à l'égard du soufre. Ce gaz de purge descend dans le lit de tamis moléculaire zéolithique contenant les composés sulfurés, ce qui enlève lesdits composés qui passent dans le gaz de purge déchargé de l'extrémité inférieure du lit.

Dans une opération de refroidissement, on introduit une nouvelle quantité de charge d'hydrocarbure liquide contenant du soufre à l'extrémité supérieure du tamis moléculaire zéolithique désorbé, qui descend dans ce lit plus lentement que dans l'opération d'adsorption. De cette manière le lit est refroidi à la température opératoire de l'opération d'adsorption. On recommence ensuite successivement les opérations d'adsorption, de désorption et de refroidissement.

On a trouvé de manière inattendue que certaines zéolites cristallisées naturelles et synthétiques d'une dimension de pores convenable avaient une affinité remarquablement élevée pour les composés contenant du soufre présents dans les courants d'hydrocarbures liquides. C'est-à-dire que les pores doivent être assez grands pour permettre l'entrée des molécules de composé sulfuré. Des tamis moléculaires ayant des pores d'une dimension apparente d'au moins 3 unités angströms se sont montrés satisfaisants quand l'impureté sulfurée à

adsorber est l'hydrogène sulfuré. Pour les mercaptans normaux ayant moins de 7 atomes de carbone, la dimension apparente des pores doit être d'au moins 4,6 angströms environ. Les composés sulfurés de plus grandes dimensions moléculaires comme l'isopropyl-mercaptopan, l'isobutyl-mercaptopan, le t-butyl-mercaptopan, les formes isomères de l'amyl- et de l'hexyl-mercaptopan et les composés sulfurés hétérocycliques dont un exemple est le thiophène, ainsi que les mercaptans aromatiques dont un exemple est le phényl-mercaptopan, exigent l'usage d'un tamis moléculaire zéolithique ayant des ouvertures apparentes de pores d'au moins 8 angströms.

Le diamètre apparent des pores tel qu'il est ici défini est la dimension critique maximum de l'espèce moléculaire adsorbée par le tamis moléculaire zéolithique en cause dans les conditions normales. La dimension apparente des pores est toujours plus grande que le diamètre effectif des pores, lequel peut être défini comme le diamètre libre du nouveau silicate approprié dans l'édifice zéolithique.

Le terme de « zéolite » en général se rapporte à un groupe d'alumino-silicates métalliques hydratés synthétiques dont un grand nombre est de structure cristalline. Il existe toutefois des différences significatives entre les diverses matières synthétiques et naturelles dans la composition chimique, la structure cristalline et les propriétés physiques telles que les spectres de diffraction des rayons X, à l'état de poudre.

La structure des tamis moléculaires zéolithiques cristallisés peut être définie comme un réseau ouvert à trois dimensions de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 . Les tétraèdres sont réticulés par le partage des atomes d'oxygène de manière que le rapport des atomes d'oxygène au total des atomes d'aluminium et de silicium soit égal à 2, c'est-à-dire : $\text{O}/(\text{Al} + \text{Si}) = 2$. La valence électronégative du tétraèdre contenant l'aluminium et équilibrée par l'introduction dans le cristal de cations, par exemple d'ions de métaux alcalins ou alcalino-terreux comme le sodium, le potassium, le calcium et le magnésium. On peut échanger un cation par un autre par des techniques d'échange d'ions.

Les zéolites peuvent être activées en chassant sensiblement la totalité de l'eau d'hydratation. L'espace restant dans les cristaux après activation est disponible pour l'adsorption des molécules d'adsorbat. L'espace éventuel non occupé par des atomes de métal élémentaire réduit est disponible pour l'adsorption de molécules ayant une dimension, une forme et une énergie permettant l'entrée des molécules d'adsorbat dans les pores des tamis moléculaires.

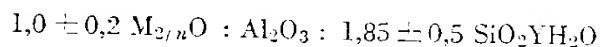
Les zéolites se présentent sous forme d'agglomérats de fins cristaux ou sont obtenues par synthèse sous forme de poudres fines; elles sont de

préférence mise sous forme de comprimés ou de granules pour les applications à l'adsorption à grande échelle. Les procédés de granulation connus sont très satisfaisants en raison du caractère de sorption des zéolites, à la fois pour ce qui concerne la sélectivité et la capacité, qui reste sensiblement inchangé.

La dimension des pores des tamis moléculaires zéolitiques peut être modifiée en utilisant des cations métalliques différents. Par exemple la zéolite sodique A possède une dimension apparente de pores d'environ 4 angströms alors que la zéolite calcique A possède une dimension apparente de 5 angströms environ.

Parmi les tamis moléculaires zéolitiques naturels propres à l'application à l'invention on peut citer la mordénite et la chabazite ayant toutes deux une dimension apparente des pores d'environ 4 angströms et l'érionite ayant une dimension apparente des pores d'environ 5 angströms. Les tamis zéolitiques cristallisés synthétiques préférés comprennent les zéolites A, D, K, T, X et Y.

La zéolite A est un tamis moléculaire zéolitique cristallisé pouvant être représenté par la formule :



dans laquelle M représente un métal, n est la valence de M et Y peut avoir une valeur quelconque jusqu'à 6 environ. La zéolite A telle qu'on l'obtient par synthèse contient principalement des ions sodium et est désignée par le nom de zéolite sodique A. Toutes les formes cationiques monovalentes de zéolite A ont une dimension apparente de pores d'environ 4 angströms, sauf la forme potassique dont la dimension de pores est d'environ 3 angströms et est ainsi impropre à l'application à la présente invention. Quand 40 % environ au moins des lieux cationiques monovalents sont satisfaits par des cations de métaux di- ou tri-valents, la zéolite A possède une dimension apparente de pores de 5 angströms environ.

Le tableau ci-après montre d'autres zéolites synthétiques appropriées.

Zéolite	Dimension apparente des pores angströms
D.....	4
L.....	10
R.....	4
T.....	5
X.....	10
Y.....	10

La capacité remarquablement élevée des présents tamis zéolitiques moléculaires à l'égard des composés sulfurés contenus dans les courants d'hydrocarbures liquides est illustrée par les valeurs d'équilibre suivantes du tableau I pour l'adsorption du H₂S contenu dans le n-hexane liquide sur des comprimés de 6,3 mm de tamis moléculaire, à 25 °C.

TABEAU I

Type de tamis moléculaire	Concentration de la charge en H ₂ S	Charge de H ₂ S
	ppm en poids	kg/100 kg tamis active
Zéolite sodique A.....	150	7,3
	350	9,1
	1 780	11,6
Zéolite sodique X.....	2 450	7,4

Dans le dessin, la figure montre un schéma de circulation en vue de l'adoucissement continu d'une charge d'hydrocarbures liquides conformément à l'invention.

On voit dans la figure deux lits 10 et 11 de tamis moléculaire zéolitique cristallisé associés pour une circulation en parallèle de manière que lorsqu'un des lits est dans le stade d'adsorption, l'autre lit est en cours de régénération par purge et refroidissement. On dispose ainsi pour la consommation un apport continu d'hydrocarbure liquide appauvri en composés sulfurés. Si un envoi continu n'est pas nécessaire, il peut être préférable d'utiliser un seul lit de tamis moléculaire zéolitique adsorbant et envoyer le produit liquide par intermittence au moment où le lit est au stade d'adsorption.

On introduit le courant de charge d'hydrocarbure liquide contenant le composé sulfuré acide par le tuyau 12, de préférence à la température ambiante encore qu'il n'y ait pas de région définie optimum de température à ce égard. Le choix de la température optimum dépend d'un équilibre économique entre les économies de matière de tamisage moléculaire zéolitique en raison des capacités d'adsorption plus élevées aux températures inférieures et le coût des échangeurs de chaleur pour obtenir ces températures inférieures. La viscosité peut également constituer une limitation dans le cas des courants de naphthas lourds. Pour ce qui concerne la pression de charge, la seule limitation à cet égard est que la pression doit être assez élevée pour maintenir la charge en phase liquide dans tout le lit d'adsorbant pour éviter les évaporations internes, qui se traduisent par un con-

tact défectueux avec le tamis moléculaire et par l'attrition des particules.

On a constaté que l'opération d'adsorption peut être efficacement effectuée à des vitesses linéaires superficielles de la charge liquide de 3 à 600 cm par minute et de préférence 30 à 300 cm. Les raisons de ces caractères critiques sont les suivantes : aux faibles vitesses linéaires superficielles, il existe une mince pellicule de liquide sur la surface extérieure de chaque particule zéolitique moléculaire, principalement en raison de la viscosité de l'hydrocarbure liquide de charge. Le composé sulfuré doit passer à travers cette pellicule ou s'écouler à travers les pores et dans la cage interne de l'édifice cristallin pour y être adsorbé et la pellicule oppose une résistance à ce passage, ce qui diminue la vitesse d'adsorption. Lorsque la vitesse du liquide de charge augmente, l'épaisseur de la pellicule liquide diminue, ce qui réduit la résistance opposée par la pellicule extérieure et augmente la vitesse de l'adsorption. Enfin, la vitesse linéaire superficielle augmentant encore, la pellicule liquide est sensiblement supprimée et l'efficacité de l'adsorption devient alors principalement dépendante du temps de contact entre le composé sulfuré contenant le courant de charge et le tamis moléculaire zéolitique. Ainsi doit-on assurer un temps suffisant pour que le composé sulfuré passe du courant de charge dans le tamis moléculaire et bien entendu la durée de contact se trouve réduite aux vitesses supérieures du liquide. Une autre caractéristique des vitesses linéaires superficielles supérieures est le coût plus élevé du pompage. On a constaté qu'une vitesse linéaire superficielle inférieure à 3 cm par minute produisait une résistance extrêmement élevée de la pellicule extérieure, alors qu'une vitesse supérieure à 6 mètres par minute ne permettait pas une durée de contact suffisante pour une efficacité élevée d'adsorption. Dans cette large gamme l'effet nuisible de la pellicule liquide extérieure est essentiellement supprimé à une vitesse supérieure à 30 cm par minute. Par ailleurs la longueur nécessaire du lit devient excessivement grande quand la vitesse superficielle linéaire est supérieure à 3 m par minute en raison de la réduction de la durée de contact et de l'efficacité moindre d'adsorption.

On peut traiter efficacement par ce procédé des courants de charge contenant de très faibles traces de soufre de l'ordre de 0.5×10^{-4} pour cent en poids (environ 115 mg par hectolitre de charge) ou des quantités atteignant 5 % en poids de composés sulfurés. Ce procédé est particulièrement avantageux dans le cas des très faibles concentrations en soufre en raison des charges de soufre relativement élevées susceptibles d'être obtenues sur les tamis moléculaires zéolitiques cristallisés

comme il est montré dans le tableau I qui précède. De plus, le liquide adouci duquel ces très faibles traces ont été adsorbées ne contient essentiellement pas de soufre, ainsi que le montrent les exemples suivants 1 et 2 dans lesquels l'effluent satisfait à l'essai standard à la bande de cuivre pour le propane adouci.

La limite supérieure de 5 % en poids de composé sulfuré dans la charge liquide est fondée sur le fait que l'adsorption en phase liquide perd son caractère pratique quand la concentration en soufre dépasse ce taux, étant donné que la durée de l'opération d'adsorption devient relativement courte comparativement à la durée nécessaire des opérations de désorption et de refroidissement. En d'autres termes un lit d'adsorption réductivement grand serait nécessaire pour obtenir une opération d'adsorption de la durée spécifiée si la concentration en soufre dépassait 5 % en poids.

Les courants de charge d'hydrocarbures les plus communément traités par le présent procédé sont le propane, le butane, le propylène, les naphthas légers comprenant des molécules de 5 à 3 atomes de carbone et ayant une gamme d'ébullition de 30° à 120 °C et les naphthas lourds comprenant des molécules ayant 8 à 13 atomes de carbone ayant une gamme d'ébullition de 107 à 205 °C. Les composés sulfurés rencontrés sont H_2S , COS , les mercaptans méthylique, éthylique, propylique et au-dessus et les composés sulfurés cycliques comme le thiophène. La zéolite sodique X ayant une dimension apparente de pores d'environ 10 angströms constitue l'adsorbant sélectif préféré car il enlève généralement la totalité de ces composés sulfurés de toutes les charges précédentes, sauf les naphthas lourds. Toutefois, seuls les mercaptans et le thiophène peuvent être enlevés des naphthas lourds.

On doit noter toutefois que si seul l'hydrogène sulfuré doit être enlevé des naphthas lourds ou même légers, on peut utiliser un lit de zéolite sodique A ayant une dimension apparente de pores de 4 angströms.

Le courant de charge d'hydrocarbures liquides contenant du soufre est envoyé du conduit 12 au conduit 13 rejoignant à son extrémité opposée le tuyau d'arrivée et l'extrémité supérieure du premier lit de tamis moléculaire 10. Le conduit 13 contient également des soupapes régulatrices de débit 14 et 15 montées en série. A titre d'illustration on peut supposer que le premier lit de tamis moléculaire zéolitique est complètement activé, auquel cas le courant liquide de charge d'hydrocarbures acides est chargé à l'extrémité supérieure du lit 10 de manière à circuler de haut en bas. Bien que les composés sulfurés présents à des concentrations correspondant à des impuretés dans la charge d'hydrocarbures soient sélectivement plus

fortement adsorbés sur le tamis moléculaire zéolitique que l'hydrocarbure, celui-ci est initialement adsorbé en plus grandes quantités sur l'adsorbant sélectif activé, ceci parce que les composés sulfurés, bien que complètement adsorbés, ne représentent qu'une faible proportion des constituants adsorbables du liquide de charge.

Le conduit de décharge 16 communique avec l'extrémité inférieure du lit 10 et contient les soupapes régulatrices de débit 17 et 18 montées en série, et la soupape 17 est au moins en partie fermée au cours du début de l'opération d'adsorption, de sorte que le lit peut être rempli de charge d'hydrocarbures liquides. On a trouvé que cette caractéristique de l'invention fournissait des avantages inattendus étant donné que l'adsorption de grandes quantités d'hydrocarbures engendre beaucoup de chaleur, avec vaporisation et création d'une pression. Ainsi, le remplissage du lit en sens descendant effectue une action de refroidissement dans la zone engendrant de la chaleur par adsorption. Le réglage au moyen des soupapes 14 et 15 doit être effectué à une valeur supérieure à celle à laquelle le liquide est introduit au cours du remplissage pour éviter la formation de canaux du liquide descendant dans le lit 10 comme il peut s'en produire dans la vaporisation prématurée dans les régions inférieures du lit avec l'accumulation de pression en résultant et de violents mouvements dans le lit. Les dispositifs distributeurs de courant tels que ceux bien connus des techniciens peuvent être utilisés pour éviter cette formation de canaux.

Quand le lit 10 de tamis moléculaire zéolitique est rempli de liquide, l'enlèvement de l'hydrocarbure liquide purifié de la base du lit est commencé par le tuyau 16 et les soupapes de réglage 17 et 18. Le courant d'hydrocarbures liquide adoucis est déchargé du système par le tuyau 19. En même temps le courant de charge d'hydrocarbures liquides acides est introduit par les soupapes 14 et 15 à une vitesse suffisante pour maintenir le lit 10 complètement rempli de liquide, étant donné qu'on a constaté que les mélanges de vapeurs et de liquide fournissent un contact médiocre entre le fluide et le tamis moléculaire zéolitique cristallisé. Ceci a pour résultat une utilisation médiocre du lit d'adsorbant sélectif et une formation excessive de canaux. L'opération d'adsorption se poursuivant, les composés sulfurés sont sélectivement adsorbés par le tamis moléculaire dans une zone avançant en descendant, dans laquelle les hydrocarbures antérieurement adsorbés sont en cours de déplacement par les composés sulfurés. Le stade d'élimination du liquide s'effectue en descendant pour assurer un plus grand écoulement et ainsi améliorer l'efficacité de l'opération d'adsorption.

L'opération d'adsorption peut être poursuivie

jusqu'à ce que l'apparition de composés sulfurés dans le produit indique que la capacité du tamis moléculaire a été atteinte. Toutefois, à ce point, les espaces libres du lit non occupés par le tamis moléculaire sont remplis d'hydrocarbures liquides acides qui doivent être envoyés dans un lit neuf de tamis moléculaire ou rejetés. Dans un mode préféré de mise en œuvre, la soupape 15 par laquelle la charge acide entre dans le lit 10 est fermée quand il n'a plus que la capacité d'adsorption suffisante pour enlever les composés sulfurés contenus dans le liquide restant dans les espaces libres ou interstices du lit. Ce point peut être trouvé expérimentalement en déterminant d'abord le moment où l'effluent contient initialement des quantités appréciables de composés sulfurés, puis en réduisant progressivement la durée de l'opération d'adsorption jusqu'au point où la dernière portion de l'effluent satisfait aux spécifications désirées quant à sa teneur en soufre. Ainsi l'écoulement de l'hydrocarbure liquide purifié peut de cette manière être poursuivi jusqu'à ce que la totalité du liquide du lit soit récupérée.

A ce point on ferme les soupapes 17 et 18 et on détourne un courant de charge d'hydrocarbures liquides acides du conduit 12 par le conduit communiquant 20 dans un second lit 11 de tamis moléculaire zéolitique préalablement désorbé et refroidi. La détente du premier lit 10 doit être effectuée progressivement pour éviter une distillation excessive et un mouvement excessif des comprimés et leur attrition. Une période de quinze minutes pour l'opération de détente s'est montrée satisfaisante. Dans l'opération de désorption on envoie un gaz de purge chaud sensiblement non adsorbable dans le tuyau 21 à une température de 177 à 315 °C de préférence, le gaz de purge étant inerte au soufre. Des gaz de purge appropriés sont le méthane, l'hydrogène, l'azote et l'oxyde de carbone. Ces gaz possèdent des dimensions moléculaires suffisamment petites pour passer par les pores des présents tamis moléculaires zéolitiques et ainsi y être adsorbés, mais leurs points d'ébullition respectifs sont suffisamment bas pour que les forces d'attraction entre les parois des pores et les molécules soient assez petites pour éviter une adsorption substantielle.

Le gaz de purge non adsorbable est envoyé par le conduit 21 et la soupape de réglage 22 dans le branchement 23 avec soupape 24. Le conduit 25 est relié au conduit d'arrivée 13 entre les soupapes 14 et 15 et le gaz de purge chaud est introduit à l'extrémité supérieure du premier lit 10 de tamis moléculaire en vue de sa descente et de l'élimination du composé sulfuré adsorbé. Le gaz de purge refroidi et contenant les composés sulfurés est déchargé de l'extrémité inférieure du

premier lit 10 par le conduit 16 avec soupape 17 et envoyé par le conduit de branchement 25 avec soupape 26 dans le conduit de décharge 27 en vue de son utilisation *ad libitum*. Ainsi, le gaz de purge usé peut-être envoyé dans un système de chauffage ou brûlé dans l'atmosphère. L'écoulement du gaz de purge est poursuivi de cette manière jusqu'à ce que le premier lit 10 soit complètement réactivé, par exemple à une température du lit d'environ 177 °C.

Dans un mode préféré de mise en œuvre, l'hydrocarbure liquide retenu dans les interstices du premier lit de tamis zéolitique 10 est évacué de ce lit à la fin de l'opération d'adsorption et avant le commencement de l'opération de désorption précédemment décrite. Ceci permet la récupération du du liquide interstitiel et l'amélioration de l'efficacité du cycle. Cet écoulement peut être effectué de diverses manières après fermeture de la soupape 14 de charge de l'hydrocarbure liquide. Par exemple, si le liquide interstitiel se vaporise à une pression légèrement inférieure, les soupapes 17 et 18 sont maintenues ouvertes et on vaporise assez de liquide dans le lit pour refouler le liquide interstitiel restant par le conduit 19 de produit adouci. Si d'autre part il existe une pression insuffisante par suite de la vaporisation, on peut introduire un gaz froid non adsorbable par le conduit 28 et la soupape de réglage 29 dans le branchement 23. Le gaz non adsorbable froid doit être inerte à l'égard du composé sulfuré adsorbé et peut par exemple être du méthane, de l'hydrogène, de l'azote ou de l'oxyde de carbone. On voit ainsi qu'on peut fournir le gaz de déplacement froid à partir de la même source que celle du gaz de purge non adsorbable. Le gaz de déplacement froid est introduit par le conduit 23 et le conduit 13 avec soupape de réglage 15 à l'extrémité supérieure du premier lit 10 en vue du déplacement du liquide interstitiel du lit.

Un autre procédé de déplacement du liquide interstitiel du lit 10 chargé de composés sulfurés consiste à supprimer le conduit 23 et introduire une petite quantité de gaz de purge chauffé non adsorbable par le conduit 21 en vue du déplacement.

L'opération de désorption s'effectue en sens descendant de l'admission à l'évacuation étant donné qu'une portion du liquide quittant le lit à l'extrémité d'évacuation est évacuée sous forme de liquide. Ainsi la quantité de chaleur à fournir au gaz de purge est réduite étant donné qu'il n'y a pas besoin de chaleur de vaporisation pour la portion de liquide évacuée. Si la désorption se faisait en sens ascendant, une quantité appréciable de chaleur supplémentaire serait nécessaire pour vaporiser ce liquide en vue de son évacuation de l'extrémité supérieure du lit sous forme de vapeur.

A la fin de l'opération de désorption précédemment décrite on refroidit le premier lit 10 réactivé par l'introduction réglée de charge de liquide acide par le tuyau 13 à l'extrémité supérieure du lit 10 de manière à l'y faire descendre. L'opération de pré-refroidissement se fait en sens descendant de l'extrémité d'admission à l'extrémité de décharge pour éviter une élévation excessive de la température et la vaporisation, étant donné que le liquide descendant refroidit au cours de sa progression les courants de convection ascendant de vapeurs formées. Pour obtenir cette circulation les soupapes 14, 15, 17 et 26 sont ouvertes et la soupape 24 est fermée. La petite quantité de charge vaporisée peut être évacuée aux égouts ou brûlée. On a constaté qu'il fallait environ 166 à 291 litres d'agent de refroidissement pour 100 kg de tamis moléculaire à refroidir. L'agent de refroidissement est de préférence chargé à raison de 0,1 à 1,0 litre par minute et par décimètre carré de section de lit, le taux maximum étant de 3,2 litres par minute et par décimètre carré. On poursuit le refroidissement jusqu'à ce que le lit soit plein de liquide et essentiellement à la température de l'opération d'adsorption. La soupape 26 est alors fermée et la soupape 18 ouverte et le premier lit 10 remis dans le stade d'adsorption.

On doit noter que le second lit 11 de tamis moléculaire zéolitique fonctionne d'une manière analogue à celle du premier lit 10 de sorte qu'au cours du stade d'adsorption la charge acide est introduite par le conduit 12 dans le conduit communiquant 20 avec soupapes de réglage 31 et 32 disposées en série à l'extrémité supérieure du lit 11. L'hydrocarbure liquide adouci est évacué de l'extrémité inférieure du second lit 11 par le conduit 33 avec soupapes de commande du débit 34 et 35 disposées en série. Au cours de l'opération de désorption, le gaz de purge chaud est introduit par la soupape 36 dans le conduit de branchement 23 communiquant avec le conduit 20. Le gaz de purge contenant les composés sulfurés déchargé par l'extrémité inférieure du second lit 11, est évacué du système par la soupape 37 dans le tuyau 25.

Les exemples numériques suivants illustrent la mise en œuvre de l'invention.

Exemple 1. — On charge 361 litres par minute de propane liquide sous une pression absolue de 15,75 kg/cm², à la température ambiante, et contenant 0,41 mg de H₂S par hectolitre au sommet d'un lit de 50 cm de diamètre intérieur et de 2,4 mètres de haut de zéolite sodique X ayant une dimension apparente de pores d'environ 10 angströms. Le lit contient 340,5 kg de comprimés de 1,5 mm. Après douze heures environ de fonctionnement le propane sortant satisfait aux spécifications ASTM D 130-56 quant à la teneur en soufre. On détend alors le lit par une soupape

située à la base à une vitesse déterminée de manière à atteindre la pression absolue désirée de 9,45 kg/cm² en quinze minutes environ. Le lit est alors désorbé sous une pression absolue de 9,45 g/cm² par passage de gaz naturel (essentiellement du méthane) chauffé à 204 °C à raison de 1415 m³ par heure pendant quatre heures. L'écoulement se fait en sens descendant et le gaz affluent est envoyé dans l'installation de combustion. Enfin, le lit est refroidi par introduction de charge de propane liquide acide au haut du lit à raison de 15 à 30 litres par minute pendant une période d'environ trente à soixante minutes. Au bout de cette période le lit est revenu à la température ambiante et est rempli de liquide.

Exemple 2. — On charge 323 litres par minute de propane liquide sous une pression absolue de 14,35 kg/cm² et à la température ambiante au haut d'un lit de 75 cm de diamètre intérieur et de 2,85 m de haut contenant 908 kg de comprimés de 1,5 mm de zéolite sodique X ayant une dimension apparente de pores de 10 angströms environ. La teneur en soufre de la charge est de 1,6 mg de H₂S par hectolitre et de 0,45 mg de mercaptan par hectolitre. Au bout de douze heures de fonctionnement la période d'adsorption est terminée. Au cours de cette période le propane effluent satisfait à la spécification ASTM D 130 à la bande de cuivre quant à la teneur en soufre. On détend alors le lit par une soupape située à la base à une vitesse réglée de manière à atteindre la pression absolue désirée de 9,45 kg/cm² en quinze minutes environ. On procède à la désorption du lit sous 9,45 kg/cm² par passage de gaz naturel chauffé à 230 °C environ à raison de 1415 m³ par heure pendant quatre heures. On utilise une température plus élevée de désorption en raison de la présence de mercaptans plus difficilement désorbables. L'écoulement se fait en descente de l'extrémité d'admission à l'extrémité de décharge et le gaz effluent est dirigé dans le système de combustion de l'installation. Enfin, le lit est refroidi par introduction de propane acide au sommet du lit à raison de 30 litres par minute pendant une heure environ. Le propane vaporisé est canalisé vers le système de chauffage et à la fin de cette période le lit est revenu à la température ambiante et rempli de liquide.

RÉSUMÉ

Procédé de désulfuration des hydrocarbures liquides caractérisé par les points suivants, séparément ou en combinaisons :

1° On envoie dans un lit d'un tamis moléculaire zéolitique cristallisé ayant une dimension apparente de pores d'au moins 3,3 angströms une charge d'hydrocarbures liquides contenant des composés

sulfurés, en sens descendant, de la partie supérieure à la partie inférieure à titre de stade d'adsorption à une vitesse telle que le lit reste complètement rempli de courant liquide de charge, ce qui enlève les composés sulfurés de la charge, on retire un courant d'hydrocarbures liquides appauvri en composés sulfurés de l'extrémité inférieure du lit et, dans une opération de désorption, on envoie un gaz de purge chauffé sensiblement non adsorbable et inerte à l'égard du soufre en sens descendant dans ledit lit de tamis moléculaire zéolitique ce qui en enlève les composés sulfurés, on décharge le gaz de purge contenant les composés sulfurés de l'extrémité inférieure du lit, on refroidit le lit par introduction d'un supplément de charge liquide d'hydrocarbures acides au sommet du lit de tamis moléculaire zéolitique pour ramener la température du lit à la valeur de l'opération d'adsorption puis on remplit le lit de liquide, en recommençant successivement les opérations d'adsorption, de désorption et de refroidissement;

2° Le composé sulfuré est l'hydrogène sulfuré;

3° Le composé sulfuré comporte au moins un mercaptan, normal, contenant moins de 7 atomes de carbone et la dimension apparente des pores du tamis moléculaire zéolitique est d'au moins 4,6 angströms;

4° Le composé sulfuré comporte au moins un mercaptan à chaîne ramifiée, un mercaptan aromatique ou du thiophène et la dimension apparente des pores du tamis zéolitique est d'au moins 8 angströms;

5° Le gaz de purge est le méthane, l'hydrogène, l'azote ou l'oxyde de carbone;

6° Le gaz de purge est chauffé à une température de 177 à 315 °C au cours de l'opération de désorption;

7° L'opération d'adsorption est arrêtée quand le tamis zéolitique moléculaire n'a plus que la capacité d'adsorption suffisante pour enlever les composés sulfurés contenus dans l'hydrocarbure liquide interstitiel;

8° La charge liquide restant dans les interstices du lit à la fin de l'opération d'adsorption est évacuée du lit avant le début de la désorption;

9° L'évacuation est effectuée par réduction de la pression d'une manière suffisante pour former des vapeurs qui refoulent le liquide restant hors du lit;

10° L'évacuation est effectuée par envoi d'un gaz inerte au soufre à la partie supérieure du lit de tamis moléculaire zéolitique, en quantité suffisante pour refouler vers le bas le liquide interstitiel et l'évacuer par la base du lit;

11° La vitesse linéaire superficielle de la charge d'hydrocarbures liquides dans le lit est de l'ordre de 3 à 600 cm par minute, plus particulièrement de 30 à 300 cm;

12° La teneur en soufre du courant de charge

d'hydrocarbures liquides est de 0.5×10^{-4} à 5 % en poids dudit courant;

13° Une portion de la charge d'hydrocarbures liquides est initialement adsorbée au cours du stade

d'adsorption et progressivement déplacée par l'avancement d'une zone de composé sulfuré plus fortement adsorbé descendant dans ledit tamis zéolitique.

Société dite : UNION CARBIDE CORPORATION

Par procuration :

SIMONNOT, RINUY & BLUNDELL

